



REC'D	14 FEB 2005
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche'.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLEMENTATION 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 0 W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU		Réservez à l'INPI 10 DEC 2003 75 INPI PARIS 34 SP	N° ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	0314470 10 DEC. 2003
Vos références pour ce dossier (facultatif) 21 319/49/JPJ/DM				
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date	
		N°	Date	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)				
Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation in situ de résines époxy-amine.				
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date	N°	
		Pays ou organisation Date	N°	
		Pays ou organisation Date	N°	
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»				
3 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale	<input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		HENRI SELMER PARIS		
Prénoms				
Forme juridique		Société anonyme		
N° SIREN				
Code APE-NAF				
Domicile ou siège	Rue	18, rue de la Fontaine au Roi		
	Code postal et ville	17 50 111 PARIS		
Pays		FRANCE		
Nationalité		Française		
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)				
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»				

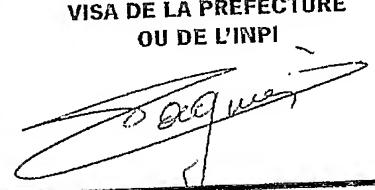
**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
 page 2/2



REMISE LE 10 DEC 2003
 DATE 75 INPI PARIS 34 SP
 LIEU 0314470

Réserve à l'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		CABINET JOLLY
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	54, rue de Clichy
	Code postal et ville	17 510 10 91 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Etablissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Jean-Pierre JOLLY C.P.I N° 92.1122 
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI		

Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation *in situ* de résines époxy-amine

Depuis toujours, les essences de bois dures telles que le chêne,
5 l'ébène, le buis et le palissandre, sont très recherchées par les artisans
et industriels pour leurs excellentes propriétés mécaniques, notamment
leur grande résistance au choc, leur capacité à supporter des charges
importantes, leur faible déformation au cours du temps ou encore leur
excellentes propriétés acoustiques. Or, ces essences dures ont
10 généralement une croissance lente et il est de ce fait difficile de
satisfaire la demande des industries et artisans transformateurs de
bois.

Certaines essences sont même devenues si rares qu'il s'est avéré
nécessaire de les protéger et de limiter leur abattage. Ainsi, l'ébène, un
15 bois exotique utilisé depuis des siècles pour la fabrication de meubles,
d'objets décoratifs et d'instruments de musique est aujourd'hui menacé
d'interdiction à l'abattage et à l'exportation et risque de ne plus être
disponible sur le marché dans un avenir assez proche.

Il se pose par conséquent le problème particulier du
20 remplacement de cette essence précieuse par d'autres essences non
protégées, et plus généralement le problème de l'amélioration des
propriétés mécaniques de bois tendres et/ou poreux à croissance rapide
afin de pouvoir les substituer aux essences dures à croissance lente
relativement plus chères.

25 La Demanderesse, dans le cadre de ses recherches visant à
trouver une solution pour remplacer l'ébène dans la fabrication
d'instruments à vent, a découvert qu'il était possible, grâce à un
procédé relativement simple de polycondensation *in situ*, de traiter des
essences de bois ayant une structure à porosité ouverte de manière à
30 améliorer considérablement leurs propriétés mécaniques et d'élargir
ainsi de manière spectaculaire les possibilités d'application de ces bois.

On connaît déjà de la demande internationale WO 01/53050 un procédé de traitement du bois par polymérisation et réticulation *in situ* de monomères vinyliques. Ce procédé comprend la polymérisation radicalaire, amorcée par au moins trois amorceurs différents, d'un mélange de monomères vinyliques monofonctionnels en présence d'agents de réticulation divinyliques et d'au moins une huile ou une cire, cette dernière jouant le rôle de modérateur de la polymérisation et d'agent hydrofuge du produit fini. Un tel procédé de traitement du bois, en particulier lorsqu'il est appliqué à la fabrication d'instruments de musique, présente toutefois un inconvénient important à savoir la présence de monomères résiduels malodorants et présentant un certain risque pour la santé. Ce problème des monomères résiduels a été résolu dans la présente invention grâce au choix d'une méthode de polymérisation différente de la polymérisation radicalaire, à savoir la polycondensation. Dans un mélange de monomères polycondensables, chaque monomère est en principe capable, sans être activé, de réagir avec l'ensemble ou une fraction importante des comonomères présents, ce qui n'est pas le cas pour une polymérisation radicalaire où les monomères ne peuvent réagir et être incorporés dans la chaîne macromoléculaire que lorsqu'ils viennent en contact avec le centre actif (radicalaire ou ionique) d'une chaîne polymère en croissance. Or, ces centres actifs sont relativement peu nombreux par rapport au nombre de monomères et généralement instables de sorte qu'à la fin de la polymérisation, la proportion de monomères n'ayant pas réagi reste importante. Dans le cas d'une polycondensation, au contraire, la probabilité pour un monomère de réagir avec un ou plusieurs autres monomères est très grande et la fraction de monomères n'ayant pas réagi devient rapidement négligeable.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation *in situ* comprenant :

(a) l'immersion d'une pièce en bois à porosité ouverte dans une solution contenant, dans un solvant organique volatil, au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des réactifs étant strictement supérieure à 2, pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématuée des monomères pendant cette étape d'imprégnation (a),

5 (b) le retrait de la pièce imprégnée par la solution organique et l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,

10 (c) le traitement thermique de la pièce en bois imprégnée à une température et pendant une durée suffisantes pour permettre à la réaction exothermique de polycondensation entre le premier et 15 deuxième réactifs de s'auto-entretenir grâce à la chaleur réactionnelle libérée, et éventuellement,

15 (d) le séchage de la pièce, de préférence sous pression réduite, pendant une durée suffisante pour permettre l'évaporation du solvant organique.

L'invention a en outre pour objet une pièce en un matériau composite bois/résine époxy-amine susceptible d'être fabriquée selon le procédé de traitement ci-dessus. Cette pièce peut être notamment un corps d'instrument à vent, en particulier un corps de clarinette.

20 L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une telle pièce pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent tels que des clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

Le procédé de traitement de bois poreux de la présente invention 30 améliore considérablement les propriétés mécaniques des bois traités. Ceux-ci présentent un module d'Young significativement plus important

que le bois non traité et une fragilité réduite et résistent parfaitement à la fissuration au cours du temps.

Par ailleurs, le procédé de l'invention présente l'avantage de ne pas modifier les dimensions de la pièce de bois. La Demanderesse a en effet constaté que les dimensions des pièces traitées restent inchangées au moins jusqu'à un rapport pondéral polymère/bois égal à 0,5. Cette grande stabilité dimensionnelle permet ainsi de traiter des pièces aux cotes définitives.

Il est également possible d'usiner les pièces traitées selon le procédé de la présente invention. Ainsi, dans un mode de réalisation préféré de l'invention, à savoir la fabrication d'instruments à vent, on peut traiter des ébauches ayant la forme d'un cylindre creux, et réaliser les perforations ultérieurement.

Les bois traités selon l'invention présentent en outre une très faible tendance à absorber l'humidité de l'air ou l'eau venant au contact de la pièce traitée.

Le procédé de la présente invention ne peut être mis en œuvre qu'avec un bois ayant une porosité ouverte, c'est-à-dire possédant un système de pores qui communiquent les uns avec les autres. On comprend en effet aisément que cette communication entre les pores est indispensable à la pénétration de la solution organique contenant les réactifs à l'intérieur du bois. Plus précisément, on entend dans la présente invention par « bois à porosité ouverte » un bois capable d'absorber, à 5°C, dans des conditions normales de pression et pour une durée d'immersion de 30 jours, au moins 15 % en poids de 1-méthoxy-2-propanol (solvant de référence).

On peut donc utiliser pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention en principe n'importe quel bois ayant une porosité ouverte suffisante pour permettre la diffusion de la solution contenant les réactifs polymérisables à l'intérieur de la structure poreuse.

On peut citer à titre d'exemples de tels bois le tilleul, l'épicéa, le monpani, le peuplier et le wengué (*Millettia laurentii*), également appelé

“ palissandre du Congo ». Ce dernier est un bois exotique relativement dur, proche de l’ebène, qui se caractérise par une croissance rapide et est de ce fait un candidat intéressant pour le remplacement de celui-ci. Son principal inconvénient réside dans sa grande porosité, défaut 5 auquel la présente invention se propose de remédier.

Dans la première étape du procédé de l’invention, la pièce de bois à traiter est imbibée par immersion dans une solution contenant les réactifs polymérisables dans un solvant organique relativement volatil. Ce solvant a de préférence un point de fusion inférieur ou égal à 10 - 30 °C et un point d’ébullition inférieur ou égal à 250 °C, et plus particulièrement inférieur ou égal à 150 °C. La volatilité du solvant organique est en effet importante pour permettre un séchage facile de la pièce une fois la réaction de polycondensation achevée. Le solvant organique volatil est de préférence choisi parmi les composés 15 hydrocarbonés ayant un squelette en C₁₋₆ et comportant au moins un groupe polaire choisi(s) parmi les fonctions alcool secondaire, éther et ester.

Un autre groupe de solvants préféré pour la mise en œuvre de la présente invention est formé par les huiles végétales, dont certaines 20 sont déjà utilisées pour le traitement du bois. L’huile végétale utilisée doit avoir une viscosité faible à basse température pour pouvoir pénétrer avec une vitesse raisonnable à l’intérieur du système poreux du bois à des températures qui ne déclenchent pas prématurément la polymérisation spontanée du système.

25 L’homme du métier veillera bien entendu à choisir le ou les solvants organiques de manière à ce qu’ils n’interfèrent pas avec la réaction de polycondensation des réactifs polymérisables, et il convient de veiller en particulier à ne pas utiliser des composés à hydrogène labile tels que des alcools primaires, phénols et thiols susceptibles de 30 réagir avec les fonctions glycidyle du premier réactif.

On peut citer à titre d’exemples de solvants organiques préférés l’éther diméthylique de l’éthylèneglycol, l’éther diméthylique du

diéthylèneglycol, le 1,3-diacétate de glycérol, la triacétine et le 1-méthoxy-2-propanol mentionné ci-dessus, ce dernier étant particulièrement préféré.

On peut citer à titre d'exemples d'huiles végétales, l'huile de lin,
5 l'huile de ricin, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de noix, l'huile de pépin de raisin. On préfère en particulier l'huile de lin.

L'imprégnation du bois doit se faire pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60% du volume poreux accessible du bois. Le volume poreux accessible total
10 d'un bois donné peut être déterminé facilement en laissant l'imprégnation se poursuivre jusqu'à ce que le poids d'un échantillon n'augmente plus avec le temps d'imprégnation. Le volume poreux accessible de l'échantillon est égal au quotient de la différence de poids entre l'échantillon imprégné et non imprégné sur la masse volumique de
15 la solution d'imprégnation. Ce volume poreux accessible peut bien entendu être rapporté à une unité volumique du bois à traiter.

La réaction de polycondensation utilisée dans le procédé de la présente invention est une réaction entre un premier réactif comportant au moins deux groupes glycidyliques (époxyde) et un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, capables de réagir avec les groupes glycidyliques du premier réactif. Il est bien connu dans le domaine de la polycondensation que, lorsqu'on utilise uniquement des réactifs difonctionnels, c'est-à-dire des réactifs comportant exactement deux fonctions réactives (époxydes ou
20 NH), le système macromoléculaire obtenu sera composé uniquement de chaînes linéaires mais ne formera pas un réseau tridimensionnel réticulé tel que visé dans la présente invention. Il est par conséquent indispensable d'utiliser une certaine fraction de réactifs comportant plus de deux fonctions réactives (époxyde ou -NH). La proportion de
25 molécules polyfonctionnelles est généralement exprimée grâce à la fonctionnalité moyenne du système réactif, c'est-à-dire le nombre moyen de fonctions réactives par molécule, qui doit être strictement
30

supérieure à 2 pour l'obtention d'un système tridimensionnel réticulé. Il convient de noter à ce propos que dans le système de polycondensation utilisé dans la présente invention, la fonctionnalité d'une amine primaire ou secondaire n'est pas égale au nombre de fonctions amine mais au nombre de fonctions -NH. Une monoamine primaire comportant une seule fonction -NH₂ peut réagir deux fois avec une fonction époxy et a de ce fait une fonctionnalité égale à 2. De manière analogue, une diamine primaire a une fonctionnalité de 4.

Un paramètre permettant d'exprimer le degré de réticulation du système polymère de résines époxy-amine est la densité de réticulation, à savoir le nombre de moles de points de réticulation par unité de masse du réseau. La densité de réticulation théorique, c'est-à-dire la densité de réticulation maximale correspondant au degré de polymérisation maximal du système, peut facilement être calculée à partir d'équations théoriques utilisant la fonctionnalité et la masse moléculaire des différents réactifs. De telles équations valables pour des systèmes stoechiométriques ou non-stoechiométriques ont été proposées (voir par exemple l'article de Jean Louis Halary *et al.* dans Polymery 1997, 42, n° 2, pages 86 – 95). Dans un système de polycondensation hautement réactif comme celui des résines époxy-amine utilisé dans la présente invention, on peut supposer que la densité de réticulation réelle n'est que très faiblement inférieure à la densité de réticulation théorique. La Demanderesse a constaté qu'elle obtenait des résultats satisfaisants en ce qui concerne les propriétés mécaniques et acoustiques des bois traités lorsque la densité de réticulation réelle était au moins égale à 0,1 mole/kg, de préférence comprise entre 0,5 et 5 moles/kg.

On peut citer à titre d'exemples de premiers réactifs comportant au moins deux fonctions glycidyle l'éther diglycidyle de 1,4-butanediol, l'éther diglycidyle de 1,6-hexanediol, l'éther diglycidyle de résorcinol, l'éther diglycidyle de néopentylglycol, l'éther polyglycidyle de triméthylolpropane, l'ester diglycidyle

d'acide hexahydroxyphthalique, l'éther diglycidyle de bisphénol A, les éthers diglycidyles des polyalkylèneglycols tels que l'éther diglycidyle de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol, l'éther polyglycidyle de glycérol, de diglycérol ou de polyglycérol, l'éther polyglycidyle de sorbitol.

Parmi ceux-ci, on préfère utiliser en particulier l'éther diglycidyle de bisphénol A et l'éther diglycidyle de 1,4-butanediol.

Les composés comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou secondaire, capables de réagir avec les fonctions glycidyle du premier réactif, sont par exemple l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétraéthylènepentamine, l'aminoéthylpipérazine, la benzyldiméthylamine, la pipéridine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, le diaminodiphénylméthane, la diamino-diphénylsulfone, la 1,3-pantanediame, l'hexaméthylènediamine, la bis(hexaméthylène)-triamine, le 1,2-diaminocyclohexane, la 4-benzylaniline, le N,N'-diméthyldiaminodiphénylméthane, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine. Parmi ces amines, on utilise de préférence le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénylsulfone, l'hexaméthylènediamine, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine.

Les premier et deuxième réactifs sont utilisés de préférence dans le procédé de la présente invention en des concentrations molaires telles que le rapport stoechiométrique du nombre de fonctions glycidyle au nombre de fonctions amine et/ou phénol ne s'écarte pas trop de 1 et est de préférence compris entre 0,5 et 2. En dehors de cet intervalle, le degré de polymérisation reste insuffisant pour la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé. Par contre, à l'intérieur de cet intervalle, la Demanderesse a constaté qu'il était possible de faire varier à souhait la température de transition vitreuse du système polymère obtenu en jouant sur le rapport stoechiométrique des réactifs en présence. Ainsi, pour une combinaison de réactifs donnée, la température de transition

vitreuse est généralement maximale pour un rapport stoechiométrique égal à 1 et diminue lorsque le rapport stoechiométrique s'écarte de cette valeur (voir également l'article précité)

La solution d'imprégnation utilisée dans l'étape (a) du procédé de la présente invention doit avoir une teneur suffisante en réactifs polymérisables pour permettre la formation d'un réseau polymère tridimensionnel à l'intérieur des pores du bois traité, sans toutefois avoir une viscosité excessive qui pourrait gêner la pénétration de la solution dans le volume poreux du bois à traiter. La Demanderesse a constaté que l'on obtenait généralement des résultats satisfaisants en utilisant des solutions d'imprégnation ayant une teneur totale en réactifs polymérisables comprise entre 10 et 60 % en poids, de préférence entre 10 et 30 % en poids.

Le procédé de la présente invention permet de renforcer du bois à porosité ouverte par une résine polymère réticulée et de modifier ainsi les propriétés mécaniques et acoustiques de ce bois. Un choix approprié des réactifs, de la densité de réticulation et de la stoechiométrie du système réactif permet d'ajuster assez librement la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) de la résine polymérisée à l'intérieur d'une large gamme, comprise par exemple entre -40 °C et 250°C. La température de transition vitreuse peut être déterminée par exemple par analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou par analyse mécanique dynamique (DMA). La température de transition vitreuse de la résine sera ajustée en fonction des propriétés mécaniques que l'on souhaite conférer au matériau composite final. Ainsi, dans le domaine des instruments de musique, il est souvent intéressant d'augmenter la capacité de résonance des bois et l'on ajustera alors de préférence la température de transition vitreuse à une valeur supérieure d'au moins dix degrés à la température d'utilisation de l'instrument, par exemple à une valeur au moins égale à 40 °C. Au contraire, lorsqu'on souhaite obtenir des bois traités relativement « mous » du point de vue acoustique, autrement dit des bois à faible résonance, capables

d'absorber des sons, la température de transition vitreuse de la résine sera de préférence ajustée à une valeur nettement inférieure à la température ambiante, par exemple à une valeur inférieure à 0 °C.

L'influence de la valeur de la température de transition vitreuse sur les propriétés mécaniques des résines, telles que la dureté, la résistance aux choc, la rigidité ou l'élasticité, est connue et l'on pourra ainsi moduler de manière analogue, grâce à un certain nombre d'essais de polymérisation simples, les propriétés mécaniques des composites bois/résine époxy.

Dans un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la solution d'imprégnation utilisée dans l'étape (a) contient, en plus des réactifs polymérisables *in situ*, une ou plusieurs charges minérales ou pigments. Les particules de ces additifs, pour pouvoir pénétrer aisément avec la solution d'imprégnation à l'intérieur de la structure poreuse, doivent avoir une granulométrie très fine. La Demanderesse a constaté que la répartition des particules de charge ou de pigments dans le bois traité était généralement satisfaisante lorsque celles-ci avaient une taille moyenne inférieure ou égale à 200 nm, de préférence comprise entre 10 nm et 150 nm.

On peut citer à titre d'exemples de telles charges ou pigments la nanosilice, le dioxyde de titane ou l'argile.

La solution d'imprégnation peut, bien entendu, contenir d'autres additifs couramment utilisés dans le traitement du bois tels que des agents fongicides ou insecticides ou encore des colorants solubles.

Les réactifs mis en jeu dans la réaction de polycondensation *in situ* de la présente invention se caractérisent généralement par une réactivité importante. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de mettre en œuvre l'étape d'imprégnation (a) à une température inférieure à la température ambiante de manière à prévenir la polymérisation précoce indésirable des réactifs. Une telle polymérisation précoce se traduirait en effet par le bouchage des pores au niveau des couches superficielles du bois et empêcherait ainsi une pénétration satisfaisante de la solution

vers les couches plus profondes. L'imprégnation de la pièce en bois par la solution organique dans l'étape (a) se fait par conséquent de préférence à une température inférieure à 20 °C, en particulier inférieure à 10 °C, et idéalement à une température proche de 5 °C.

5 La durée de l'étape d'imprégnation dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la viscosité de la solution d'imprégnation, la température d'imprégnation, la taille des pores et des orifices de communication entre les pores ou encore la profondeur de pénétration souhaitée. Les essais réalisés par la Demanderesse ont montré que la
10 durée de l'étape d'imprégnation (a) est de préférence au moins égale à 5 jours, de préférence comprise entre 10 et 30 jours. On peut bien entendu envisager d'essayer d'accélérer la pénétration de la solution d'imprégnation dans le bois en réalisant cette étape sous pression, par exemple sous une pression de 4 à 10 bars.

15 Une fois l'imprégnation terminée, il s'agit au contraire de polymériser et de réticuler rapidement les réactifs. Pour cela, il est généralement utile de chauffer la pièce de bois imprégnée à une température comprise entre 20 °C et la température d'ébullition du solvant utilisé, de préférence comprise entre 40 °C et la température
20 d'ébullition du solvant.

Ce chauffage peut se faire par n'importe quel moyen connu, par exemple dans un four à circulation d'air, un four à rayonnement infrarouge, un four à micro-ondes.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le chauffage
25 du bois imprégné se fait par des micro-ondes. Ce moyen de chauffage permet en effet, un chauffage très rapide au cœur du bois. De préférence, la pièce en bois imprégnée est soumise pendant une durée comprise entre 5 secondes et 30 secondes à des micro-ondes d'une fréquence par exemple égale à 2,8 GHz, dans un four approprié ayant
30 une puissance restituée au moins égale à 300 Watts, de préférence comprise entre 400 et 1000 Watts.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, le procédé de traitement du bois par polymérisation *in situ* est appliqué à la fabrication de corps d'instruments à vent tels que des corps de clarinette. La pièce en bois est alors avantageusement une ébauche 5 ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

Une autre application intéressante du procédé de traitement du bois de la présente invention est la restauration ou la conservation de bois anciens, notamment de meubles anciens ou d'instruments de 10 musique anciens dont la structure a été fragilisée au cours du temps par des effets environnementaux tels que l'eau, des températures excessives ou encore des insectes xylophages. L'utilisation du procédé de traitement du bois par polycondensation *in situ* pour la restauration et/ou la conservation de bois anciens constitue par conséquent un 15 autre objet de la présente invention.

Revendications

1. Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation *in situ* comprenant :
 - (a) l'immersion d'une pièce en bois à porosité ouverte dans une solution 5 contenant, dans un solvant organique volatil, au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des réactifs étant strictement supérieure à 2, pendant une 10 durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématuée des monomères pendant cette étape d'imprégnation (a),
 - (b) le retrait de la pièce imprégnée par la solution organique et 15 l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,
 - (c) le traitement thermique de la pièce en bois imprégnée à une température et pendant une durée suffisantes pour permettre à la réaction exothermique de polycondensation entre le premier et deuxième réactifs de s'auto-entretenir grâce à la chaleur réactionnelle 20 libérée, et éventuellement,
 - (d) le séchage de la pièce, de préférence sous pression réduite, pendant une durée suffisante pour permettre l'évaporation du solvant organique.
2. Procédé de traitement du bois selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bois à porosité ouverte utilisé est le wengué 25 (*Millelia laurentii*), le tilleul, l'épicéa, le monpani ou le peuplier, de préférence le wengué.
3. Procédé de traitement du bois selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle est choisi parmi l'éther diglycidylé de 1,4- 30 butanediol, l'éther diglycidylé de 1,6-hexanediol, l'éther diglycidylé de néopentylglycol, l'éther polyglycidylé de

triméthylolpropane, l'ester diglycidyle d'acide hexahydroxyphthalique, l'éther diglycidyle de bisphénol A, les éthers diglycidyles des polyalkylèneglycols tels que l'éther diglycidyle de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol,
5 l'éther polyglycidyle de glycérol, de diglycérol ou de polyglycérol, l'éther polyglycidyle de sorbitol.

4. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le deuxième réactif comportant au moins deux fonctions amine est choisi parmi
10 l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétraéthylènepentamine, l'aminoéthylpipérazine, la benzyldiméthylamine, la pipéridine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénolsulfone, la 1,3-pantanediamine, l'hexaméthylène-diamine, la bis(hexaméthylène)-triamine, le 1,2-diaminocyclohexane, la
15 4-benzylaniline, le N,N'-diméthyldiaminodiphénylméthane, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine.

5. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil utilisé dans l'étape (a) a un point de fusion inférieur à -30 °C et un point d'ébullition inférieur à 250 °C, de préférence inférieur
20 à 150 °C.

6. Procédé de traitement du bois selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil est choisi parmi les composés hydrocarbonés ayant un squelette en C₁₋₆ et comportant
25 au moins un groupe polaire choisi(s) parmi les fonctions alcool secondaire, éther et ester, et les huiles végétales.

7. Procédé de traitement du bois selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil est le 1-méthoxy-2-propanol.

30 8. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la solution organique contenant les réactifs polymérisables de l'étape (a) contient

en outre une ou plusieurs charges minérales ou pigments nanométriques ayant une taille moyenne de particules inférieure ou égale à 200 nm, de préférence comprise entre 10 et 150 nm.

9. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des 5 revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'imprégnation de la pièce en bois par la solution organique dans l'étape (a) se fait à une température inférieure à 20 °C, de préférence inférieure à 10 °C, et en particulier à une température proche de 5 °C, et pendant une durée au moins égale à 5 jours, de préférence comprise entre 10 et 30 jours.

10. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le traitement thermique de l'étape (c) se fait dans un four à micro-ondes.

11. Procédé de traitement du bois selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le chauffage par micro-ondes se fait dans un 15 four ayant une puissance restituée au moins égale à 300 Watts, de préférence comprise entre 400 et 1000 Watts, et pendant une durée comprise entre 5 et 30 secondes.

12. Procédé de traitement du bois selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la pièce en bois 20 est une ébauche ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

13. Pièce en un matériau composite bois/résine époxy-amine susceptible d'être fabriquée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25 14. Utilisation d'une pièce selon la revendication 13 pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent, en particulier de clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

30 15. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour la restauration et/ou la conservation de bois anciens.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...



(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	21 319/49/JPJ/DM																																												
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 14470 du 10 Décembre 2003.																																												
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de traitement de bois à porosité ouverte par polycondensation in situ de résines époxy-amine.																																													
LE(S) DEMANDEUR(S) : Société anonyme dite : HENRI SELMER PARIS 18, Rue de la Fontaine au Roi. 75011 PARIS FRANCE																																													
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :																																													
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Nom</td> <td>GIBIAT</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Vincent</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>40, Rue des Saules</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>31400 TOULOUSE FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input checked="" type="checkbox"/> <td>Nom</td> <td>SELMER</td> </td></tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Jérôme</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>15, rue de Franqueville</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>75111 PARIS FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input checked="" type="checkbox"/> <td>Nom</td> <td>HALARY</td> </td></tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>Jean-Louis</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>14-16, Impasse du Bureau</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>75011 PARIS FRANCE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	GIBIAT	Prénoms		Vincent	Adresse	Rue	40, Rue des Saules	Code postal et ville	31400 TOULOUSE FRANCE	Société d'appartenance (facultatif)			<input checked="" type="checkbox"/> <td>Nom</td> <td>SELMER</td>		Nom	SELMER	Prénoms		Jérôme	Adresse	Rue	15, rue de Franqueville	Code postal et ville	75111 PARIS FRANCE	Société d'appartenance (facultatif)			<input checked="" type="checkbox"/> <td>Nom</td> <td>HALARY</td>		Nom	HALARY	Prénoms		Jean-Louis	Adresse	Rue	14-16, Impasse du Bureau	Code postal et ville	75011 PARIS FRANCE	Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	GIBIAT																																											
Prénoms		Vincent																																											
Adresse	Rue	40, Rue des Saules																																											
	Code postal et ville	31400 TOULOUSE FRANCE																																											
Société d'appartenance (facultatif)																																													
<input checked="" type="checkbox"/> <td>Nom</td> <td>SELMER</td>		Nom	SELMER																																										
Prénoms		Jérôme																																											
Adresse	Rue	15, rue de Franqueville																																											
	Code postal et ville	75111 PARIS FRANCE																																											
Société d'appartenance (facultatif)																																													
<input checked="" type="checkbox"/> <td>Nom</td> <td>HALARY</td>		Nom	HALARY																																										
Prénoms		Jean-Louis																																											
Adresse	Rue	14-16, Impasse du Bureau																																											
	Code postal et ville	75011 PARIS FRANCE																																											
Société d'appartenance (facultatif)																																													
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.																																													
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Jean-Pierre JOLLY C.P.I N° 92.1122																																											
16 Décembre 2003.																																													



PCT/FR2004/003080

